SNI

Standar Nasional Indonesia

SNI 7228.2:2011

Prasyarat ekolabel – Bagian 2: Cara uji organohalida yang dapat diabsorbsi (AOX) dalam air limbah secara *microcoulometry*

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

© BSN 2011

Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang menyalin atau menggandakan sebagian atau seluruh isi dokumen ini dengan cara dan dalam bentuk apapun dan dilarang mendistribusikan dokumen ini baik secara elektronik maupun tercetak tanpa izin tertulis dari BSN

BSN
Gd. Manggala Wanabakti
Blok IV, Lt. 3,4,7,10.
Telp. +6221-5747043
Fax. +6221-5747045
Email: dokinfo@bsn.go.id
www.bsn.go.id

Diterbitkan di Jakarta

Daftar isi

Daftar isi i
Prakata ii
1 Ruang lingkup 1
2 Istilah dan definisi 1
3 Cara uji 2
4 Jaminan mutu dan pengendalian mutu 6
5 Rekomendasi 7
Lampiran A (normatif) Pelaporan 8
Bibliografi 9

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

© BSN 2011

Prakata

SNI 7228.2:2011 dengan judul *Prasyarat ekolabel – Bagian 2: Cara uji organohalida yang dapat diabsorbsi (AOX) dalam air limbah secara microcoulometry.* Selain itu dalam upaya mendukung persyaratan ekolabel kategori produk kertas cetak tanpa salut, maka dibuatlah Standar Nasional Indonesia (SNI) untuk pengujian parameter-parameter tersebut.

Metode ini digunakan untuk menentukan organohalida yang dapat diadsorbsi (AOX) dalam air limbah industri pulp dan kertas secara *microcoulometry*. Standar ini menggunakan referensi dari DIN EN 1485-1996, *Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)*. Metode ini telah melalui uji coba di laboratorium pengujian dalam rangka validasi metode serta dikonsensuskan oleh Sub Panitia Teknis 13-03-S1, *Kualitas Air* dari Panitia Teknis 13-03, *Kualitas Lingkungan dan Manajemen Lingkungan* dengan pihak terkait.

Standar ini telah disepakati dan disetujui dalam rapat konsensus dengan peserta rapat yang mewakili produsen, konsumen, ilmuwan, instansi teknis dan pemerintah terkait pada tanggal 28 Juni 2006 di Serpong. SNI ini telah melalui tahap jajak pendapat pada tanggal 15 Maret 2007 sampai dengan 15 Juni 2007. Kemudian dilanjutkan dengan tahap pemungutan suara pada tanggal 18 Januari 2010 sampai dengan 18 April 2010, dengan hasil akhir disetujui menjadi SNI.

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

© BSN 2011

Prasyarat ekolabel – Bagian 2: Cara uji organohalida yang dapat diabsorbsi (AOX) dalam air limbah secara *microcoulometry*

1 Ruang lingkup

Metode ini digunakan untuk menentukan kadar organohalida yang dapat diadsorbsi (AOX) yang dihitung sebagai organoklorin dalam air limbah industri pulp dan kertas dengan adsorbsi cara pengocokan atau cara kolom, dilanjutkan dengan pembakaran dan titrasi secara *microcoulometry*. Kisaran konsentrasi klorin yang diukur sebesar 0,01 mg/L - 10 mg/L.

2 Istilah dan definisi

2.1
kurva kalibrasi
grafik yang menyatakan hubungan kadar larutan kerja dengan luas area puncak yang dihasilkan dan merupakan garis lurus

2.2
larutan baku AOX
larutan induk organoklorin teradsorbsi sebanyak 5 mL diencerkan dengan air suling hingga 50 mL diperoleh kadar klorin 100 mg/L

2.3
larutan induk
larutan baku kimia yang dibuat dengan kadar tinggi dan akan digunakan untuk membuat larutan baku dengan kadar yang lebih rendah

2.4
larutan induk AOX
larutan yang dibuat dengan cara menimbang 0,9280 g 2,4,6-triklorofenol, dilarutkan dengan metanol hingga 500 mL, sehingga mempunyai kadar klorin 1000 mg/L

2.5
larutan kerja AOX
larutan baku yang diencerkan dengan air suling yang digunakan untuk membuat kurva kalibrasi sehingga mempunyai kadar klorin 0,1 mg/L; 0,5 mg/L; 1,0 mg/L; 5 mg/L; 10 mg/L

2.6
organohalida yang dapat diadsorbsi atau *Adsorbable Organic Halides* (AOX)
jumlah total bahan-bahan organik yang terhalogenasi atau terklorinasi yang terkandung dalam contoh air limbah

2.7
repitabilitas atau keterulangan pembacaan (*repeatability*)
kedekatan hasil dari pengujian atau pengukuran berturut-turut atas contoh atau besaran ukur yang sama yang dilakukan pada kondisi pengujian/pengukuran yang sama

2.8
spike matrix
contoh uji yang diperkaya dengan larutan baku dengan kadar tertentu

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

3 Cara uji

3.1 Prinsip

Organohalida yang dapat diadsorbsi (AOX), dihitung sebagai organoklorin dalam contoh uji diasamkan dengan asam nitrat, kemudian dialirkan ke dalam karbon aktif untuk mengadsorbsi senyawa organiknya. Selanjutnya karbon aktif dielusi atau dicuci menggunakan kalium nitrat dengan cara pengocokan atau cara kolom untuk menghilangkan klorin-anorganik, setelah itu karbon dibakar pada suhu 950 °C – 1000 °C. Hasil pembakaran berupa asam klorida (HCl), dititrasi dengan cara *microcoulometry* dengan elektroda perak dan hasilnya dinyatakan sebagai konsentrasi klorida.

3.2 Bahan

a) air suling bebas organoklorin atau aquabides;
b) metanol [CH_3OH] p.a;
c) karbon aktif: khusus untuk penentuan AOX, serbuk 100 mesh - 200 mesh, kadar klorin maksimal 15 μg/g;
d) gas oksigen, 99,70% atau lebih;
e) gas argon, 99,98% atau lebih;
f) asam nitrat (HNO_3) p.a;
g) wool gelas (*glass wool*);
h) wool keramik (*ceramic* wool);
i) kalium nitrat (KNO_3) p.a;
j) asam sulfat (H_2SO_4) p.a;
k) asam klorida (HCl) 0,01M;
l) serbuk 2,4,6-triklorofenol p.a;
m) kalium klorida (KCl) 1 M, larutan dalam elektroda (*inner solution*);
n) kalium nitrat (KNO_3) 1 M, larutan luar elektroda (*outer solution*);
o) natrium sulfit (Na_2SO_3) p.a;
p) asam asetat glasial (CH_3COOH) p.a;
q) natrium asetat (CH_3COONa) p.a;
r) larutan pencuci untuk karbon aktif
 timbang 8,2 g kalium nitrat, masukkan ke dalam labu ukur 1000,0 mL, larutkan dengan air suling sampai tanda tera, kemudian tambahkan larutan asam nitrat 65% hingga pH 2.
s) larutan elektrolit
 timbang 1,35 g natrium asetat anhidrat (CH_3COONa) atau 2,24 g natrium asetat ($CH_3COONa.3H_2O$), masukkan ke dalam labu ukur 1000,0 mL, tambahkan 850 mL asam asetat, larutkan dengan air suling sampai tanda tera.
t) larutan elektrolit *counter electrode*;
 timbang 10 g kalium nitrat, masukkan ke dalam labu ukur 100,0 mL, larutkan dengan air suling sampai tanda tera.
u) kertas tisu; dan
v) kertas saring.

3.3 Peralatan

a) timbangan analitik dengan ketelitian sampai dengan 0,0001 g;
b) labu ukur 50,0 mL; 100,0 mL; 250,0 mL; 500,0 mL dan 1000,0 mL;
c) corong gelas;
d) batang pengaduk;
e) corong pemisah 250 mL;
f) gelas *erlenmeyer* 250 mL;

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

g) spatula atau sendok ukur 50 mg;
h) botol gelas gelap bertutup atau botol PE bertutup, minimal 100 mL;
i) *refrigerator*;
j) instrumen AOX;
k) pipet ukur 5 mL; 10 mL; 20 mL dan 25 mL;
l) karet penghisap;
m) gelas piala;
n) botol semprot;
o) pinset;
p) cawan petri; dan
q) cetakan wool keramik.

3.4 Persiapan dan pengawetan contoh uji

Siapkan contoh uji dengan tahapan sebagai berikut:

a) ambil contoh uji dan masukkan dalam botol sampai penuh;
b) asamkan dengan larutan asam nitrat hingga pH 1,5 - 2,0.

CATATAN 1 Jika analisis contoh uji tidak dapat segera dilakukan setelah pengambilan, maka contoh diawetkan dengan cara didinginkan pada temperatur $\pm$ 4°C.

CATATAN 2 Apabila akan disimpan lebih dari 1 hingga 8 hari, tempatkan contoh uji dalam botol PE dan dibekukan.

CATATAN 3 Jika contoh uji mengandung klorin aktif, tambahkan larutan natrium sulfit (1 mL/L). Pada umumnya air limbah dari unit proses pemutihan bebas klorin aktif.

CATATAN 4 Untuk mengetahui adanya klorin aktif, ambil sedikit contoh uji yang telah diasamkan tambahkan sedikit kalium iodida (KI) dan beberapa tetes amylum 1%. Apabila timbul warna biru menunjukan adanya klorin aktif.

3.5 Persiapan peralatan

3.5.1 Pengkondisian

a) Kondisikan:
 1) peralatan unit adsorbsi; bilas kolom dengan 10 mL contoh uji sebanyak dua kali.
 2) unit pembakar (*combustion*);
 3) gas pembawa oksigen dan argon, masing-masing dengan laju alir 200 mL/menit - 300 mL/menit.
b) Bilas wadah contoh uji dengan metanol kemudian dibakar pada suhu 950 ºC – 1000 ºC;
c) Kondisikan komputer sebagai alat evaluasi hingga layar menunjukkan stabil.

3.5.2 Persiapan elektroda

a) Poles bagian perak dari elektroda sensor Ag dan agar-*less working electrode* untuk Cl. Gunakan sedikit serbuk poles untuk mengkilapkan bagian perak. Bilas dengan air suling;

 CATATAN Jika larutan elektrolit sudah mulai keruh atau ada sinyal peringatan dari alat, maka:
 1) Ganti atau isi ulang elektrolit bagian dalam dari *reference electrode* (KCl 1 M) dari *inlet* (2 mL);
 2) Ganti elektrolit bagian luar dari *reference electrode* (KNO_3 1 M) dari *outlet* (3,5 mL).

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

b) Buka *counter electrode* untuk Cl dan ganti elektrolit *counter electrode* (KNO_3 10 %) dari *working electrode* untuk Cl;
c) Masukkan semua elektroda (3 elektroda) tadi ke dalam wadah titrasi yang telah berisi larutan elektrolit sebanyak 30 mL - 35 mL;
d) Putar pengaduk pada posisi skala 4 (yang ditentukan);
e) Pasang masing-masing elektroda sesuai petunjuk pada alat atau dilakukan sesuai dengan rekomendasi dari pabrik pembuatnya.

3.5.3 Pemeliharaan elektroda setelah digunakan

a) *Reference electrode* dicuci dalam air suling kemudian direndam dalam larutan elektrolit.
b) Elektroda sensor Ag disimpan pada tempatnya.
c) *Less working electrode* (*counter electrode*) dipisahkan bagian dalam dan luarnya, kemudian direndam dalam larutan elektrolit.

3.5.4 Persiapan tabung dehidrasi

a) Cuci tabung dehidrasi dengan air suling dan keringkan;
b) Masukkan 10 mL H_2SO_4 p.a melalui dinding tabung;
c) Tutup tabung dehidrasi;
d) Hubungkan tabung dehidrasi dengan tabung gelas kuarsa.

3.5.5 Persiapan kolom adsorbsi

Tutup bagian bawah tempat karbon aktif dengan wool keramik kemudian masukkan karbon aktif sesuai ukuran dan tutup kembali bagian atasnya dengan wool keramik.

3.6 Persiapan pengujian

Klorin (mg Cl/L) – berat 2,4,6-triklorofenol (g) x 1077,23

Untuk penentuan AOX dalam air limbah diperlukan larutan standar 2,4,6-triklorofenol dengan langkah-langkah sebagai berikut:

3.6.1 Pembuatan larutan induk AOX 1000 mg Cl/L

Timbang dengan tepat 0,928 g 2,4,6-triklorofenol, masukkan ke dalam labu ukur 500,0 mL, larutkan dengan metanol sampai tepat tanda tera.

3.6.2 Pembuatan larutan AOX 100 mg Cl/L

Pipet 10,0 mL larutan induk AOX 1000 mg/L, masukkan ke dalam labu ukur 100,0 mL dan tepatkan hingga tanda tera dengan air suling.

3.6.3 Pembuatan larutan AOX 10 mg Cl/L

Pipet 10,0 mL larutan induk AOX 100 mg/L, masukkan ke dalam labu ukur 100,0 mL dan tepatkan hingga tanda tera dengan air suling.

3.6.4 Pembuatan larutan kerja untuk kurva kalibrasi

Buat deret standar dengan 1 (satu) blanko dan minimal 5 konsentrasi yang berbeda sesuai dengan kepekaan pengukuran alat dan konsentrasi contoh hingga diperoleh konsentrasi Cl 0,1 mg/L - 10 mg/L.

© BSN 2011

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

3.7 Prosedur

3.7.1 Pengukuran kontrol akurasi

a) Ambil 20 µL larutan HCl 0,01 M;
b) Suntikkan larutan tersebut ke dalam unit titrasi atau unit *microcoulometry* hingga diperoleh nilai titik akhir (*end point*) 290 mV - 315 mV yang telihat pada monitor terprogram;
c) Ulangi pekerjaan butir a dan b apabila nilai tidak tercapai.

3.7.2 Pengukuran blanko

a) Setiap contoh uji dianalisa dengan memperhitungkan nilai blanko.
b) Nilai blanko tidak boleh lebih dari 3 µg klorin.

3.7.3 Homogenisasi

a) Kocok atau aduk contoh uji agar homogen;
b) Pipet contoh uji sebanyak 5,0 mL, masukkan ke dalam labu ukur 100,0 mL encerkan dengan air suling hingga tepat tanda tera.

3.7.4 Adsorbsi

Contoh uji yang akan dianalisis harus disesuaikan dengan kemampuan batas maksimal alat yang digunakan.

CATATAN Apabila contoh uji berada di atas kemampuan alat, maka lakukan pengenceran contoh uji.

Adsorbsi dapat dilakukan dengan cara pengocokan atau cara kolom.

4.7.4.1 Cara pengocokan

a) Asamkan contoh uji dengan asam nitrat hingga pH 1,5 - 2,0;
b) Masukkan contoh uji sebanyak 100 mL ke dalam corong pemisah atau gelas *erlenmeyer* dan tambahkan karbon aktif sebanyak 50 mg menggunakan sendok ukur tertentu;
c) Kocok corong pemisah atau gelas *erlenmeyer* yang berisi contoh uji selama 1 jam menggunakan alat pengocok;
d) Saring contoh uji dengan menggunakan penyaring polikarbonat yang dilengkapi alat pengisap;
e) Bilas corong pemisah atau gelas *erlenmeyer* dengan sedikit larutan pencuci (25 mL);
f) Lakukan pengerjaan duplo.

4.7.4.2 Cara kolom

a) Asamkan contoh uji dengan asam nitrat hingga pH 1,5 - 2,0;
b) Alirkan contoh uji ke dalam dua kolom adsorbsi (seri) masing-masing 10 mL dengan laju alir 3 mL/menit;
c) Cuci atau elusi kolom dengan mengalirkan sekitar 5 mL - 25 mL larutan nitrat pencuci pada laju alir 3 mL/menit;
d) Bakar karbon aktif dari dua kolom secara bersamaan atau satu per satu;
e) Gunakan hasil AOX dari kedua kolom (seri) tersebut.

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

3.7.5 Pembuatan kurva kalibrasi

a) Optimalkan peralatan uji AOX;
b) Lakukan langkah 4.7.4.1 dan 4.7.4.2 untuk masing-masing larutan kerja yang sudah dibuat tanpa pengasaman (butir a);
c) Buat kurva kalibrasi dari data di atas atau tentukan persamaan garis lurusnya.

3.7.6 Pengukuran contoh uji dengan titrasi secara microcoulometry

a) Masukkan contoh ke dalam wadah contoh uji (*boat sample*), kemudian bakar pada suhu 950^0C - 1000^0C dengan aliran gas argon dan gas oksigen, masing-masing 200 mL/menit sampai 300 mL/menit pada tekanan 350 kPa;
b) Hasil pembakaran mengalir ke unit titrasi (*microcoulometry*) melewati tabung berisi 10 mL asam sulfat p.a sebagai penjerap air;
c) Baca hasil titrasi pada layar monitor komputer.

3.8 Pernyataan hasil

3.8.1 Perhitungan kadar AOX

$$X = \frac{md(a-b)}{Fv} \qquad (1)$$

Keterangan:
X adalah nilai kadar organoklorin teradsorbsi (AOX) (mg Cl/L);
m adalah berat atom klor 35,45 x 10^6 µg/mol;
d adalah faktor pengenceran;
a adalah hasil titrasi dari contoh uji (*milicoulomb)*;
b adalah hasil titrasi dari blanko *(milicoulomb);*
F adalah konstanta *Faraday* 96,485 x 10^6 *(milicoulomb/mol)*;
v adalah volume contoh uji (mL).

3.8.2 Persen temu balik (% recovery, %R)

$$R = \frac{As - A}{S} x100\% \qquad (2)$$

Keterangan:
R adalah persen temu balik (%);
As adalah kadar contoh uji yang di-*spike* (mg/L);
A adalah kadar contoh uji yang tidak di-*spike* (mg/L);
S adalah kadar standar yang ditambahkan (*target value*) (mg/L).

4 Jaminan mutu dan pengendalian mutu

4.1 Jaminan mutu

a) Gunakan bahan kimia berkualitas murni (p.a).
b) Gunakan seluruh peralatan yang bebas kontaminan.
c) Gunakan alat ukur yang telah dikalibrasi dan/atau diverifikasi.
d) Gunakan larutan standar induk yang tetap konsentrasinya.
e) Dikerjakan oleh analis yang kompeten.
f) Lakukan analisis dalam jangka yang tidak melampaui waktu penyimpanan maksimum (*holding time*), yaitu selama 8 hari.

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

4.2 Pengendalian mutu

a) Linearitas kurva kalibrasi (r^2) harus lebih besar atau sama dengan 0,99.
b) Lakukan analisis blanko untuk kontrol kontaminan.
c) Perbedaan hasil pengukuran duplo lebih kecil atau sama dengan 20 %.

5 Rekomendasi

Kontrol akurasi

Lakukan satu atau lebih dari beberapa cara di bawah ini:

a) Lakukan analisis *blind sample.*
b) Lakukan analisis *spike matrix*. Kisaran persen temu balik antara 80 % - 120 %.
c) Buat kartu kendali (*control chart*) untuk akurasi analisis.

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

Lampiran A
(normatif)
Pelaporan

Catat pada buku kerja hal-hal sebagai berikut:

1) Nama analis dan tanda tangan/paraf.
2) Tanggal penerimaan contoh uji.
3) Nomor contoh uji.
4) Tanggal analisis.
5) Batas deteksi.
6) Rekaman kurva kalibrasi.
7) Hasil pengukuran blanko.
8) Hasil pengukuran duplo.
9) Perhitungan.
10) Hasil pengukuran *spike matrix.*
11) Kadar organoklorin teradsorbsi (AOX) dalam contoh uji.

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

Bibliografi

DIN 38409; "*Determination of Adsorbable Organocally Bounded Halogens (AOX)",* H14, March 1985.

SCAN-W 9: 89; "*Organically Bound Chlorine by the AOX Method"*, 1989.

Standard Methods, SM 5320 B; *"Adsorption-Pyrolysis — Titrimetric Method",* Aggregate Organic Constituents (5000).

Heimburger, Stanley, A.; "*Kraft Mill Bleach Plant Effluents: Recent Development Aimed at Decreasing their Environmental Impact*", Tappi Journal, October 1988.

Jameel, Hasan; "*Process Modification to Reduce Environmental Impact of Bleaching"*, Short Course: Wastewater Engineering in the Pulp and Paper Industry, NCSU, February 22-26, 1993.

Kinstrey, Robert, B.; "*An Overview of Strategies for Reducing the Environmental Impact of Bleach-Plant Effluent*", Tappi Journal Vol. 76, No.3, March 1993.

T.R. Struthridge, and P.N. McFarlane; "*Adsorbable Organic Halide Removal Mechanism in Pulp and Paper Mill Aerated Lagoon Treatment System*", Water Science and Technology, Vol. 29, No. 5-6, p. 195-208, 1994.

M. George, M. Priha, E. Talka, and O. Valtilla; "*Chlorinated Organic Compound in Effluent Treatment at Kraft Mills"*, Tappi Journal, December 1998.

Tjahjono, J., Pratiwi, W., Sugesty, S.; "*Comparative Study on AOX Analysis of Bleaching Effluent"*, the First National Workshop on the Reduction of adsorbable Organic Halides (AOX) in Pulp and Paper Wastewater and the Assessment of Heavy Metal Pollution, Center for Pulp and Paper, Bandung, February 25, 2003.

IRDCLI; *"An Overview of Efforts for Reducing Organochlorine Compounds in the Pulp and Paper Industries",* the First National Workshop on the Reduction of adsorbable Organic Halides (AOX) in Pulp and Paper Wastewater and the Assessment of Heavy Metal Pollution, Institute for Research and Development of Cellulose Industry (IRDCLI), Jakarta, March 5, 2002.

Michael Swartz and Krull I.S.; "*Analytical Method Development and Validation*", Marcel Dekker inc., New York-Basel, 1997.

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

© BSN 2011

“Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

© BSN 2011

“Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

© BSN 2011

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

BADAN STANDARDISASI NASIONAL - BSN
Gedung Manggala Wanabakti Blok IV Lt. 3,4,7,10
Jl. Jend. Gatot Subroto, Senayan Jakarta 10270
Telp: 021- 574 7043; Faks: 021- 5747045; e-mail : bsn@bsn.go.id

© BSN 2011